

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 84-013794 [03] WPIDS

DNC C84-005780

TI Pelletising agrochemicals or fertiliser - using binder obtd. from organic poly isocyanate and polyethylene oxide.

DC A97 C03 C04

PA (NIPO) NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK

CYC 1

PI JP 58205536 A 831130 (8403)\* 5 pp <--

ADT JP 58205536 A JP 82-87269 820525

PRAI JP 82-87269 820525

AB JP58205536 A UPAB: 930925

Method comprises using as binder an emulsion produced by mixing with water a self emulsification isocyanate produced by reaction of 100 wt.% organic polyisocyanate and 1-20 wt.% polyethyleneoxyd deriv. of formula  $RO(CH_2CH_2O)_nH$ , or  $R(OCH_2CH_2)_mOOC.CH_2.COO(CH_2CH_2O)_nR'$  (where

$nR'$  (where

R and R' are each 1-4C alkyl; n and m is 5-120 in average).

The organic polyisocyanate is e.g., trilenediisocyanate, diphenylmethanediisocyanate, polyphenylmethanepolyisocyanate, naphthylenediisocyanate, hexamethylenediisocyanate, soln. The polyethyleneoxyd deriv. is e.g., methoxy polyethyleneglycol of mol. wt. of respectively 300, 500, 700 and 900, and bis (methoxypolyethyleneoxy)malonate having molecular wt. of respectively 500, 1500, and 2000, etc.

The aq. emulsion of self emulsification type polyisocyanate cpd. is stable at normal temp., and its viscosity remains constant for a long period thus forming uniform product. It enables mfr. of pellets in a short time without sticking of material. It has a high binding strength preventing the pellets formed from dusting. Its binding effect lasts a long time thus eliminating work for repeated application.

0/0

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—205536

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 2/28

A 01 N 25/12

C 05 G 3/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6639—4G

7442—4H

7055—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月30日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 農薬または肥料の粒剤化法

⑮ 特 願 昭57—87269

⑯ 出 願 昭57(1982)5月25日

⑰ 発 明 者 山田叔男

上尾市原市547—2

⑱ 発 明 者 高尾昭二

横浜市港南区日限山1—46—7

⑲ 発 明 者 山本俊佑

横須賀市公郷町6—20—184

⑳ 出 願 人 日本ポリウレタン工業株式会社  
東京都港区虎ノ門一丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称 農薬または肥料の粒剤化法

2. 特許請求の範囲

有機ポリイソシアネート100重量部に $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ または $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ で示されるポリエチレンオキシド誘導体(ここでRおよびR'は同一または相異なつた1~4の炭素数のアルキル基、nおよびmは平均5~120)1~20重量部を反応させてえられる自己乳化型ポリイソシアネートを水と任意の割合で混合してえられるエマルジョンを結合剤として使用することを特徴とする農薬または肥料の粒剤化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は農薬または肥料の粒剤の製造法に関するものである。更に詳しくは、製造時および運搬・貯蔵時の固結性と効力の持続性が改善されかつ散布に適する農薬または肥料の粒剤を製造するにあたり、自己乳化型ポリイソシアネートからつくられる水エマルジョンを粒剤の結合剤として使用

することに関するものである。

近年、農薬および肥料は、それ等の散布の回数減らすことに伴う効力の持続性、使用時の良好な分散性ならびに人畜および作物に対する薬害および毒性の防止などの理由から粒剤化が行なわれている。粒剤化の方法としては、従来(1)農薬または肥料の成分をタルク、硅藻土、ベントナイト等の固体担体と混合し、水または水溶性の結合剤例えばポリビニルアルコール、デキストリン等を添加し造粒する。(2)砂のような粒状担体物質の表面に肥料または農薬成分と水溶性の結合剤を用いることにより付着させる。(3)ポリビニルアルコール、炭素樹脂等の合成高分子化合物またはその発泡体で被覆するなどの方法が知られている。しかしながら従来の方法により造粒したものは、使用後粒形が崩れやすかったり、担体物質との結合力が弱く粉化し易いことにより効力の持続性が乏しい欠陥を有している。

これ等の欠陥を改善するために粒剤化にあたり有機ポリイソシアネート化合物から誘導されるポ

ポリウレタン樹脂を結合剤として使用することは優れた効果を与える。しかしながらポリオール類及び、それらの有する活性水素基と反応して架橋結合を形成せしめるポリイソシアネート類、からつくられる一般的なポリウレタン樹脂を結合成分とする場合、粒剤の製造時好ましくない現象が伴う。即ち

1. 結合剤として使用される活性水素化合物とポリイソシアネート化合物の反応液の粘度が除々に上昇するため粒剤製造作業に困難を伴い、かつ一定品質の粒剤を製造することが難しい。
2. 常温で触媒を添加しない場合、結合剤が高分子化するまで粒剤はべとつきとブロッキング性を示し、粒剤として取扱うことができるまでに10時間以上要する。この欠点を解決する方法として第三級アミン類のような触媒の添加または80℃以上の高温で粒剤化することは、結合剤のポットライフを縮めまたは特別の設備を要するなどの不利を伴う。
3. 活性水素化合物とポリイソシアネート化合物

エチレンオキシド誘導体(ここでRおよびR'は同一または相異なった1~4の炭素数のアルキル基、nおよびmは平均5~120)1~20重量部を反応させてえられる自己乳化型ポリイソシアネートを水と任意の割合で混合してえられるエマルジョンを結合剤として使用することを特徴とする農薬または肥料の粒剤化方法に関するものである。

本発明に使用できる有機ポリイソシアネートは工業的に用いられているものであればよく、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、およびこれらの有機ポリイソシアネート化合物とポリオール類によるイソシアネート末端プレポリマー(アダクト)、あるいはこれらの有機ポリイソシアネートのカルボジイミド変性体、三縮体などの変性有機ポリイソシアネート化合物などがある。

この発明で有機ポリイソシアネートと反応させ

の反応生成物は、少なくとも常温で200cps以上の粘度があるため、少量の結合剤でもって農薬または肥料および必要に応じて加えられるキャリアーに均一に分散させることが難しい。

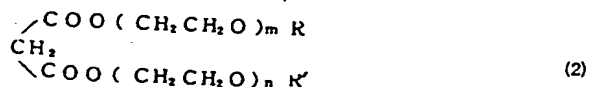
本発明者らは、かかる欠陥を排除した粒剤化につき検討を加えた結果、有機ポリイソシアネートにある種のポリエチレンオキシド誘導体を反応させて得られる自己乳化型ポリイソシアネート化合物は、水と任意の割合で容易にエマルジョンを形成することができ、この化合物のエマルジョンを結合剤として造粒時に農薬または肥料成分および必要に応じてタルク、クレー、ペントナイト、砂等のキャリアーおよびポリビニルアルコールのような水溶性高分子化合物と混合することにより、粒剤化の製造作業上および粒剤の性能上顕著な効果を示すことを見出した。

即ち本発明は有機ポリイソシアネート100重量部に $RO(CH_2CH_2O)_nH$ または $R(OCH_2CH_2)_mOOC \cdot CH_2 \cdot COO(CH_2CH_2O)_nR'$ で示されるポリ

エチレンオキシド誘導体は下式で示される

$$RO(CH_2CH_2O)_nH \quad (1)$$

または



ここでRおよびR'は同一または相異なった1~4の炭素数のアルキル基、nおよびmは5~120である。RおよびR'は特にメチル基が好ましく、またnおよびmは特に10~30が好ましい。(1)式で示されるものには分子量300、500、700、900等のメトキシポリエチレングリコールがあり、(2)式で示されるものには分子量500、1500、2000等のビス(メトキシポリエチレンオキシ)マロネートがある。

有機イソシアネート100重量部に対して反応させるポリエチレンオキシド誘導体の量は1~20重量部であるが、イソシアネートの種類や(1)または(2)式中のnおよびmの数によって使用する量が異なる。

また、ポリエチレンオキシド誘導体の量が1重部以下では分散性が劣り結合剤が層分離する。20重部以上では分散性は良いが固結性が低下する。

造粒化に際し結合剤として使用されるエマルジョンの自己乳化型ポリイソシファネート化合物と水の比率およびエマルジョンの添加量は、粒剤の配合処方によって異なり、製造作業工程および粒剤の性能に応じ適宜選択することができる。造粒時の温度は、0℃から80℃望ましくは10℃から40℃である。

本発明により、従来の結合剤では得られなかったいくつかの優れた特徴を有するが、これを要約すると次の通りである。

1. 本発明による自己乳化型ポリイソシファネート化合物の水エマルジョンは常温において極めて安定であり、特に数時間その粘度は変化しないため、粒剤作業が極めて容易でありかつ均一な品質の粒剤を製造することが可能である。
2. 本発明による結合剤を使用した場合、粒剤化に

れと同重量の水を添加し高速撹拌下で充分混合しエマルジョンをえた。

#### 比較例 1.

ミリオネートMR 100部とPP-1000(三洋化成工業製商品名、ポリエーテル)330部の混合液。

#### 比較例 2.

比較例 1.に触媒としてトリエチルアミン2部を添加した混合液。

#### 実施例 2.

ケイ砂(メッシュ約40)71部、除草剤(PCPナトリウム1水化物)25部をあらかじめ充分混合し、これに実施例 1によりつくられたエマルジョン4部を添加し、25℃で充分混合し造粒機に仕込み製品粒径1.0~2.0%となるように粒剤とした。

#### 比較例 3.

実施例 2におけるエマルジョンの代りに、比較例 1の混合液を用いて同様に粒剤とした。

#### 比較例 4.

あたって常温においても極めて短時間のうちにブロッキングまたはべとつきがない粒剤を形成せしめることができる。

3. 本発明によりつくられた粒剤は、結合剤の結合効果が良好であるため、取扱い中の粉化がなく、均一な散布が可能でありかつ作物、人畜に付着の恐れがない。

4. 本発明によりつくられた粒剤は、薬効が持続するので施用を繰返す必要なく極めて省力効果が大きい。

次に実施例をあげて本発明について説明するが、

本発明は以下の実施例によりなら制限されるものではない。実施例における部および%は特にこ

#### 実施例 1.

ミリオネートMR(日本ポリウレタン工業製商品名、ポリメリックMDI以下同じ)100部に分子量900のメトキシポリエチレングリコール8部を加えて、80℃で4時間反応させ茶褐色液状の自己乳化型ポリイソシファネートAをつくり、こ

実施例 2におけるエマルジョンの代りに比較例 2の混合液を用いて同様に粒剤とした。

#### 実施例 3.

実施例 1.比較例 1と2の常温における結合剤の経時安定性と実施例 2、比較例 3と4の粒剤のブロッキング性を指触法により調べた。

結果を第1図と第1表(ブロッキング性)に示す。

第 1 表

|       | 2 時間後  | 4 時間後  | 10 時間後 |
|-------|--------|--------|--------|
| 実施例 2 | ほとんどなし | なし     | なし     |
| 比較例 3 | あり     | あり     | あり     |
| 比較例 4 | あり     | ほとんどなし | なし     |

以上の結果から、比較例の場合結合剤の経時安定性と粒剤のブロッキング性の両方を満足させることができないのに反し、本発明によるエマルジョンは極めて好ましい結果を示していることが判った。

#### 実施例 4.

デスエジュールT-80(日本ポリウレタン工業製商品名、TDI)100部に分子量1500

第 2 表

| 崩壊率の<br>試料          | 加圧時間 | 24時間後   | 48時間後   | 72時間後   |
|---------------------|------|---------|---------|---------|
| 実施例2の粒剤<br>対照品A(注1) |      | 0<br>8  | 1<br>14 | 2<br>19 |
| 実施例4の粒剤<br>対照品B(注2) |      | 0<br>12 | 2<br>18 | 3<br>22 |

注1. 市販PCP25%粒剤

注2. 粉末尿素1%に公知技術である酢酸ビニル乳化重合液(ポリ酢酸ビニル20%、酸化鉄30%、水50%)10%による粒剤

第 3 表

| 崩出率の<br>試料          | 浸漬時間 | 24時間後    | 48時間後    | 72時間後    |
|---------------------|------|----------|----------|----------|
| 実施例2の粒剤<br>対照品A(注1) |      | 8<br>80  | 17<br>90 | 30<br>95 |
| 実施例4の粒剤<br>対照品B(注2) |      | 10<br>95 | 16<br>98 | 20<br>99 |

以上の結果により、従来公知の方法により得られる粒剤と本発明による粒剤とは、その粉化のし易さおよび溶出性の効果において著しい差異があることが判った。

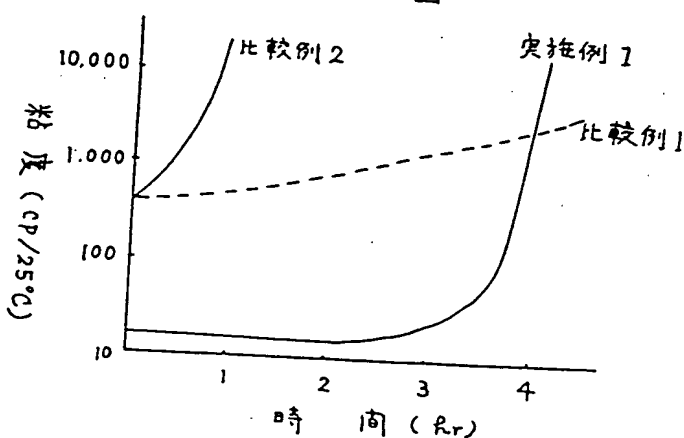
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1、比較例1及び2における常温での粘度経時変化を示すグラフである。

特許出願人 日本ポリウレタン工業株式会社

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



昭和57年9月24日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭57年特許願第87269号

2. 発明の名称

農薬または肥料の粒剤化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号

名 称 日本ポリウレタン工業株式会社

代表者 森 本 俊 夫

4. 補正命令の日付

昭和57年8月13日(発送日57.8.31)

5. 補正の対象 図面(第1図)

6. 補正の内容

別紙の通り、図面の浄書(内容に変更なし)

